

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-169032

出 願 人

Applicant (s):

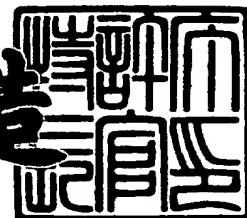
三菱瓦斯化学株式会社

RECEIVED
SEP 13 2002
TC 1700 P.A.L. ROOM

2000年10月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3084889

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00086

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京工場内

【氏名】 池口 信之

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【代理人】

【識別番号】 100086128

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 1 丁目 3 3 番 2 号 三翔第 1 3 3
ビル二階

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 正明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014649

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭酸ガスレーザー孔あけに適した両面処理銅箔付き B ステージ樹脂シート及びそれを用いたプリント配線板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭酸ガスレーザーエネルギー吸収の良い金属又は合金処理を銅箔マット面に施した両面処理銅箔のマット面に、B ステージの樹脂層を付着させたことを特徴とする両面処理銅箔付き B ステージ樹脂シート。

【請求項 2】 該両面処理銅箔の少なくともシャイニー面の銅箔面処理が、ニッケル金属処理又はニッケル合金処理であることを特徴とする請求項 1 記載の両面処理銅箔付き B ステージ樹脂シート。

【請求項 3】 該両面処理銅箔が、電解銅箔である請求項 1 又は 2 記載の両面処理銅箔付き B ステージ樹脂シート。

【請求項 4】 該両面処理銅箔付き B ステージ樹脂シートが、連続シートであることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の B ステージ樹脂シート。

【請求項 5】 該 B ステージ樹脂シートの樹脂が、多官能性シアノ酸エステル、該シアノ酸エステルプレポリマーを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の両面処理銅箔付き B ステージ樹脂シート。

【請求項 6】 該熱硬化性樹脂組成物に絶縁性無機充填剤を 10～80 重量%配合したことを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の両面処理銅箔付き B ステージ樹脂シート。

【請求項 7】 請求項 1 記載の両面処理銅箔付き B ステージ樹脂シートを、内層板の少なくとも片面に配置し、加熱、加圧下に積層成形された銅張板の上から銅箔を孔あけ加工するに十分なエネルギーの炭酸ガスレーザーを直接照射して貫通孔及び／又はブラインドビア孔を形成して作成されることを特徴とするプリント配線板。

【請求項 8】 請求項 4 記載の両面処理銅箔付き連続 B ステージ樹脂シートを、内層板の少なくとも片面に配置し、連続的に加熱、加圧して接着させ、硬化して作成された銅張板の上から銅箔を孔あけ加工するに十分なエネルギーの炭酸

ガスレーザーを直接照射して貫通孔及び／又はブラインドビア孔を形成して作成されることを特徴とするプリント配線板。

【請求項 9】 炭酸ガスレーザーで孔あけ後、孔周辺に発生した銅箔バリを薬液で溶解除去すると同時に表層の銅箔の一部を溶解して作成されることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載のプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、両面処理銅箔付き B ステージ樹脂シート及びそれを用いて作成された銅張板に炭酸ガスレーザーで小径の孔をあけた高密度プリント配線板に関する。得られたプリント配線板は、小型、軽量の半導体プラスチックパッケージ、マザーボードプリント配線板などとして使用される。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、半導体プラスチックパッケージ等に用いられる高密度のプリント配線板は、表層の銅箔は表面処理を施したものは使用されていなかった。又、孔あけ加工において、貫通孔はメカニカルドリルであけていた。近年、ますますドリルの径は小径となり、孔径が 0.15mmφ 以下となっており、このような小径の孔をあける場合、ドリル径が細いため、孔あけ時にドリルが曲がる、折れる、加工速度が遅い等の欠点があり、生産性、信頼性等に問題のあるものであった。

ブラインドビア孔は、事前に孔あけする位置の銅箔をエッチング除去してから、低エネルギーの炭酸ガスレーザーで孔を形成していた。この工程は、エッチングフィルムのラミネート接着、露光、現像、エッチング、フィルム剥離工程などが入るために時間を要し、作業性等に問題があった。

【 0 0 0 3 】

また、表裏の銅箔にあらかじめネガフィルムを使用して所定の方法で同じ大きさの孔をあけておき、更には内層の銅箔にも同様の孔を予めエッチングで形成したものを配置しておき、炭酸ガスレーザーで表裏を貫通する孔を形成しようとすると、内層銅箔の位置ズレ、孔と上下のランドとの間に隙間を生じ、接続不良、

及び表裏のランドが形成できない等の欠点があった。

更に近年ますます高密度化するプリント配線板において、耐熱性、耐マイグレーション性、吸湿後の絶縁性等が問題になってきている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上の問題点を解決できるBステージ樹脂シート及び該樹脂シートを用いて作成した銅張板を用いたプリント配線板の提供を目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、両面処理銅箔のマット面にBステージの樹脂層を形成して得られるBステージ樹脂シート及びそれを用いて作成した銅張板を用いたプリント配線板を提供する。両面処理銅張付きBステージ樹脂シートを用いて積層成形するか連続的に張り合わせて銅張板とし、この銅張板に、好適には炭酸ガスレーザーで直接銅箔上にレーザービームを照射し、貫通孔及び／又はブラインドビア孔をあけてプリント配線板とすることにより、高密度のプリント配線板を作成することができる。

【 0 0 0 6 】

又、プリント配線板を作成する場合の孔あけにおいて、炭酸ガスレーザーを、好適にはニッケル金属処理或いはニッケル合金処理した銅箔面に直接照射することにより、貫通孔及び／又はブラインドビア孔を容易にあけることが可能であり、事前に銅箔をエッチング除去するなどの時間を節約できるとともに、高速で小径の孔が効率的に作成できる。炭酸ガスレーザーの出力において、好ましくは10～60mJから選ばれたエネルギーの炭酸ガスレーザーを直接銅箔の上から照射してスルーホール用貫通孔及び／又はブラインドビア孔を形成する。加工後、孔部には銅箔のバリが発生する。機械的研磨でバリをとることもできるが、寸法変化等の点から、薬液によるエッチングが好適である。すなわち、孔あけ後に薬液を吹き付けるか、吸引して孔内を通し、表層の銅箔の一部をエッチング除去すると同時に銅箔バリをもエッチング除去する。

【 0 0 0 7 】

これを銅メッキでメッキアップして得られる両面銅張板を用い、表裏に回路形成を行い、定法にてプリント配線板とする。表裏の回路を細密にするためには、表裏層の銅箔を $2\sim 7\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 5\mu\text{m}$ とする。この場合にはショートやパターン切れ等の不良の発生もなく、高密度のプリント配線板を作成することができる。更には、加工速度はドリルであける場合に比べて格段に速く、生産性も良好で、経済性にも優れているものが得られた。

【 0 0 0 8 】

又、多官能性シアン酸エステル、該シアン酸エステルプレポリマーを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物を銅張板の絶縁層として使用するのが好ましく、耐熱性、耐マイグレーション性、吸湿後の耐熱性等に優れたものが得られた。更には、熱硬化性樹脂組成物中に絶縁性無機充填剤を配合することにより、炭酸ガスレーザー孔あけにおいて、未添加の場合に比して孔壁を均質にあけることができ、より孔の接続信頼性に優れたプリント配線板を作成することができる

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明は、両面処理銅箔付きBステージ樹脂シート、及びこのBステージ樹脂シートを少なくとも外層銅箔に使用して得られる銅張板又は多層板に、直接銅箔の上に炭酸ガスレーザーをパルス発振で照射し、孔径 $80\sim 180\mu\text{m}$ の貫通孔及び／又はブラインドビア孔をあける等の工程を経て作成されるプリント配線板を提供する。孔あけ加工されたプリント配線板は、主に半導体チップの搭載用として使用される。

孔あけ後、表裏及び内層の銅箔のバリが発生するが、この場合、高圧でエッチング液を吹き付けるか、吸引して孔内を通し、内外層の銅箔のバリを溶解除去する。その後、定法にて全体を銅メッキし、回路形成等を行ってプリント配線板を作成する。

【 0 0 1 0 】

本発明で使用する銅張板を作成するのに必要な両面処理銅箔とは、シャイニー面に炭酸ガスレーザーエネルギーを直接照射して孔あけ可能なエネルギーの吸収の良好な金属又は合金処理を施した銅箔である。炭酸ガスレーザーでの孔あけを

容易にするためには、好適には、少なくともシャイニー面にニッケル金属処理或いはニッケル合金処理を施した両面処理銅箔が使用される。ニッケル処理或いはニッケル合金処理を施した面とは反対側の、銅張板の樹脂と接着するマット面は、一般に公知の銅張板用処理を施したものを使用する。もちろん、ニッケル金属処理、ニッケル合金処理も含まれる。この樹脂側の銅箔面には数 μm の凹凸がある。又、この両面処理銅箔のニッケル金属処理或いはニッケル合金処理を施した面は、凹凸があっても無くても良い。両面処理銅箔の銅箔の厚みは、好適には厚さ3~12 μm の電解銅箔の両面を処理したものが使用される。圧延銅箔も使用できる。内層板の銅箔としては厚さ9~18 μm が好適に使用される。

【 0 0 1 1 】

本発明で使用する銅張板は、少なくとも1層以上の銅の層が存在する銅張板、多層板であり、基材補強されたもの、フィルム基材のもの、補強基材の無い樹脂単独のもの等が使用可能である。しかしながら、寸法収縮等の点からガラス布基材銅張板が好ましい。

又、高密度の回路を作成する場合、表層の銅箔は、最初から薄いものを使用できるが、好適には、9~12 μm の厚い銅箔を積層成形しておいて、炭酸ガスレーザーなどで孔加工後、表層の銅箔をエッチング液で2~7 μm 、好適には3~5 μm まで薄くしたものを使用する。

【 0 0 1 2 】

本発明の両面処理銅箔付きBステージ樹脂シートは、好適には積層成形時に銅箔側に離型フィルム又は銅箔を配置し、その外側にステンレス板を使用して、加熱、加圧、好ましくは真空下に積層成形し、片面銅張板、両面銅張板とする。又、内層板を使用し、必要により銅箔表面に化学処理を施し、その外側に両面処理銅箔付き樹脂シートを配置し、積層成形する。積層成形後に加工方法によっては保護シートを剥離して孔あけする。もちろん、連続的に内層板に加熱、加圧下に貼り付け、その後、硬化する方法等も使用できる。

【 0 0 1 3 】

内層板に使用する銅張板の基材としては、一般に公知の、有機、無機の織布、不織布が使用できる。具体的には、無機の繊維としては、E、S、D、Mガラス

等の繊維等が挙げられる。又、有機繊維としては、全芳香族ポリアミド、液晶ポリエステル、ポリベンザゾールの繊維等が挙げられる。これらは、混抄でも良い。ポリイミドフィルム等のフィルム類も使用可能である。

【 0 0 1 4 】

本発明で使用する両面銅箔付き樹脂シートの樹脂としては、一般に公知の熱硬化性樹脂が使用される。具体的には、エポキシ樹脂、多官能性シアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミドシアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミド樹脂、不飽和基含有ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられ、1種或いは2種類以上が組み合わせて使用される。出力の高い炭酸ガスレーザー照射による加工でのスルーホール形状の点からは、ガラス転移温度が150℃以上の熱硬化性樹脂組成物が好ましく、耐湿性、耐マイグレーション性、吸湿後の電気的特性等の点から多官能性シアン酸エステル樹脂組成物が好適である。内層板に使用する樹脂も同様である。

【 0 0 1 5 】

本発明の好適な熱硬化性樹脂分である多官能性シアン酸エステル化合物とは、分子内に2個以上のシアナト基を有する化合物である。具体的に例示すると、1,3-又は1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-、1,4-、1,6-、1,8-、2,6-又は2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4'-ジシアナトビフェニル、ビス(4-ジシアナトフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジブromo-4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4-シアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアナトフェニル)スルホン、トリス(4-シアナトフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアナトフェニル)ホスフェート、およびノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類などである。

【 0 0 1 6 】

これらのほかに特公昭41-1928、同43-18468、同44-4791、同45-11712、同46-41112、同47-26853及び特開昭51-63149号公報等に記載の多官能性シアン酸エステル化合物類も用いられ得る。また、これら多官能性シアン酸エステル化合物のシアナト基の三量化によって形成されるトリアジン環を有する分子量400~6,000

のプレポリマーが使用される。このプレポリマーは、上記の多官能性シアン酸エステルモノマーを、例えば鉍酸、ルイス酸等の酸類；ナトリウムアルコラート等、第三級アミン類等の塩基；炭酸ナトリウム等の塩類等を触媒として重合させることにより得られる。このプレポリマー中には一部未反応のモノマーも含まれており、モノマーとプレポリマーとの混合物の形態をしており、このような原料は本発明の用途に好適に使用される。一般には可溶な有機溶剤に溶解させて使用する。

【 0 0 1 7 】

エポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。具体的には、液状或いは固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ブタジエン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンチルエーテル等の二重結合をエポキシ化したポリエポキシ化合物類；ポリオール、水酸基含有シリコン樹脂類とエポハロヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジル化合物類等が挙げられる。これらは1種或いは2種類以上が組み合わせて使用され得る。

【 0 0 1 8 】

ポリイミド樹脂としては、一般に公知のものが使用され得る。具体的には、多官能性マレイミド類とポリアミン類との反応物、特公昭57-005406 に記載の末端三重結合のポリイミド類が挙げられる。

これらの熱硬化性樹脂は、単独でも使用されるが、特性のバランスを考え、適宜組み合わせて使用するのが良い。

【 0 0 1 9 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、組成物本来の特性が損なわれない範囲で、所望に応じて種々の添加物を配合することができる。これらの添加物としては、不飽和ポリエステル等の重合性二重結合含有モノマー類及びそのプレポリマー類；ポリブタジエン、エポキシ化ブタジエン、マレイン化ブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリイソプレン、ブチルゴム、フッ素ゴム、天然ゴム等の低分子量液状～高分

子量のelasticなゴム類;ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、スチレン-イソプレングム、ポリエチレン-プロピレン共重合体、4-フッ化エチレン-6-フッ化エチレン共重合体類;ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド等の高分子量プレポリマー若しくはオリゴマー;ポリウレタン等が例示され、適宜使用される。また、その他、公知の有機、無機の充填剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光増感剤、難燃剤、光沢剤、重合禁止剤、チキソ性付与剤等の各種添加剤が、所望に応じて適宜組み合わせて用いられる。必要により、反応基を有する化合物は硬化剤、触媒が適宜配合される。

【 0 0 2 0 】

本発明に使用する熱硬化性樹脂組成物の中に、絶縁性無機充填剤を添加できる。特に炭酸ガスレーザー孔あけ用としては、孔の形状を均質にするために10～80重量%、好ましくは、20～70重量%添加する。絶縁性無機充填剤の種類は特に限定はない。具体的には、タルク、焼成タルク、水酸化アルミニウム、カオリン、アルミナ、ウオラストナイト、合成雲母等が挙げられ、1種或いは2種以上を配合して使用する。

【 0 0 2 1 】

熱硬化性樹脂組成物は、それ自体は加熱により硬化するが硬化速度が遅く、作業性、経済性等に劣る場合には、使用した熱硬化性樹脂に対して公知の熱硬化触媒を用い得る。使用量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して0.005～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。

【 0 0 2 2 】

本発明で使用する銅箔は、両面を処理した銅箔が使用される。炭酸ガスレーザーの照射面側であるシャイニー面には炭酸ガスレーザーエネルギーの吸収率が良き金属処理又は合金処理を行ったものを使用する。好適には、ニッケル金属処理或いはニッケル合金処理を施す。ニッケル処理は、ニッケル蒸着、ニッケルメッキ等、一般に公知のものが使用できる。ニッケル合金処理は、一般に公知のものが使用可能である。例えば、ニッケルとコバルトの合金、ニッケル-クロム-鉄の

合金処理等が挙げられる。もちろん一般のコバルト処理、亜鉛処理等の中で炭酸ガスレーザーで孔あけ可能な処理は使用できる。反対側の樹脂と接着させる銅箔のマット面処理としては、一般に公知の銅張板用処理が使用される。この処理は、もちろんニッケル金属処理、ニッケル合金処理であっても良い。

【 0 0 2 3 】

炭酸ガスレーザーの波長は、 $9.3\sim 10.6\mu\text{m}$ が使用される。エネルギーは、好適には $10\sim 60\text{mJ}$ で、所定パルス照射して孔あけする。貫通孔及び／又はブラインドピア孔をあける場合、最初から最後まで同一エネルギーを照射して孔あけする方法、エネルギーを途中で高くするか、低くして孔あけする方法、いずれの方法でも良い。

【 0 0 2 4 】

本発明の炭酸ガスレーザーでの孔あけにおいて、孔周囲に銅箔のバリが発生する。孔部に発生した銅箔のバリをエッチング除去する方法としては、特に限定しないが、例えば、特開平02-22887、同02-22896、同02-25089、同02-25090、同02-59337、同02-60189、同02-166789、同03-25995、同03-60183、同03-94491、同04-199592、同04-263488号公報で開示された、薬品で金属表面を溶解除去する方法（SUEP法と呼ぶ）による。エッチング速度は、一般には $0.02\sim 1.0\mu\text{m}/\text{秒}$ で行う。また、内層の銅箔バリをエッチング除去する場合、同時に銅箔の表面の一部をもエッチング除去し、厚さ $2\sim 7\mu\text{m}$ 、好適には $3\sim 5\mu\text{m}$ とすることにより、その後の銅メッキされた銅箔に細密なパターンを形成でき、高密度のプリント配線板とすることができる。

【 0 0 2 5 】

銅張板の裏面には、孔が貫通した場合のレーザーによるレーザーマシンのテーブルの損傷を防ぐために、単に金属板を配置することも可能であるが、好ましくは、金属板の表面の少なくとも一部を接着させた樹脂層を銅張板の裏面銅箔と接着させて配置し、貫通孔あけ後に金属板を剥離する。

【 0 0 2 6 】

加工された孔内部の表層、内層銅箔の樹脂が接着していた面には $1\mu\text{m}$ 程度の樹脂層が銅箔表面に残存する場合は殆どである。この樹脂層を、エッチング前にデ

スミア処理等の一般に公知の処理で事前に除去が可能であるが、液が小径の孔内部に到達しない場合、内層の銅箔表面に残存する樹脂層の除去残が発生し、銅メッキとの接続不良になる場合がある。従って、より好適には、まず気相で孔内部を処理して樹脂の残存層を完全に除去し、次いで孔内部及び表裏の銅箔バリをエッチング除去する。

【0027】

気相処理としては一般に公知の処理が使用可能であるが、例えばプラズマ処理、低圧紫外線処理等が挙げられる。プラズマは、高周波電源により分子を部分的に励起し、電離させた低温プラズマを用いる。これは、イオンの衝撃を利用した高速の処理、ラジカル種による穏やかな処理が一般には使用され、処理ガスとして、反応性ガス、不活性ガスが使用される。反応性ガスとしては、主に酸素が使用され、科学的に用面処理をする。不活性ガスとしては、主にアルゴンガスを使用する。このアルゴンガス等を使用し、物理的な表面処理を行う。物理的な処理は、イオンの衝撃を利用して表面をクリーニングする。低紫外線は、波長が短い領域の紫外線であり、波長として、184.9nm、253.7nm がピークの短波長域の波長を照射し、樹脂層を分解除去する。

【0028】

孔内部は、通常の銅メッキを施すことも可能であるが、また銅メッキで孔内部を一部、好適には80容積%以上充填することもできる。孔あけにおいては、もちろんエキシマレーザー、YAGレーザー等の併用もできる。又、メカニカルドリルの併用も可能である。

【0029】

【実施例】

以下に実施例、比較例で本発明を具体的に説明する。尚、特に断らない限り、『部』は重量部を表す。

【0030】

実施例 1

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン900部、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン100部を150℃に溶融させ、攪拌しながら4時間反応させ、プレポリマーを

得た。これをメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解した。これにビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:エピコート1001、油化シェルエポキシ<株>製)400部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(商品名:ESCN-220F、住友化学工業<株>製)600部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂(商品名: DEN439、ダウケミカル<株>製) 500部を加え、均一に溶解混合した。更に触媒としてオクチル酸亜鉛0.4部を加え、溶解混合し、これに無機充填剤(商品名:焼成タルク、日本タルク<株>、平均粒子径 $4\mu\text{m}$)2000部、及び黒色顔料8部を加え、均一攪拌混合してワニスAを得た。このワニスを厚さ $100\mu\text{m}$ のガラス織布に含浸し 150°C で乾燥して、ゲル化時間(at 170°C) 104 秒、ガラス布の含有量が51重量%のプリプレグ(プリプレグB)を作成した。

【 0 0 3 1 】

一方、長さ1000mm、厚さ $1.1\mu\text{m}$ の両面処理銅箔のシャイニー面にニッケル合金処理(<株>ジャパンエナジー、Y処理、LD箔とも言う)を $1\mu\text{m}$ 施した電解銅箔のニッケル合金処理とは反対面の樹脂を接着させる銅箔マット面上に上記ワニスAを、厚さ $60\mu\text{m}$ 、ゲル化時間45秒になるように連続的に塗布、乾燥しBステージ樹脂付きシートCを作成した。

【 0 0 3 2 】

ここで、上記プリプレグBを用い、 $12\mu\text{m}$ の一般電解銅箔をプリプレグB2枚の両側に配置し、 200°C 、 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 30mmHg 以下の条件で積層成形して両面銅張積層板Dを得た。この両面銅張積層板Dの両面に回路を形成し、黒色酸化銅処理を施した後、その両面に両面処理銅箔付きBステージ樹脂シートCを、樹脂面が内層板側を向くように置き、その外側に 1.5mm 厚のステンレス板を配置し、これを繰り返して、熱盤間に15セット入れ、 200°C 、 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 30mmHg 以下の真空下で2時間積層成形し、両面銅張多層板Eを得た。

一方、ポリビニルアルコールを水に溶解した樹脂を厚み $50\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に塗布し、 110°C で20分乾燥して、厚さ $20\mu\text{m}$ の塗膜を有するバックアップシートEを作成した。

【 0 0 3 3 】

多層板Eの下側にバックアップシートFを置き、上側の銅箔の上から径 $100\mu\text{m}$

の孔を50mm角内に900個直接炭酸ガスレーザーで、パルス発振で出力10mJ で3ショット、20mJで3ショット照射して70ブロック、合計63、000個の貫通孔をあけた。又、13mJで2ショット照射し、孔径100 μ mのブラインドビア孔をあけた。

【0034】

下側のバックアップシートを除去し、プラズマ装置の中に入れて処理した後、SUEP液を高速で吹き付けて、表裏の孔部に発生した銅箔バリを溶解除去すると同時に、表層の銅箔を4 μ mまで溶解した。デスミア処理後、銅メッキを15 μ m付着させた後、既存の方法にて回路(ライン/スペース=50/50 μ m)、ハンダボールパッド等を形成し、少なくとも半導体チップ部、ボンディング用パッド部、ハンダボールパッド部を除いてメッキレジストで被覆し、ニッケル、金メッキを施し、プリント配線板を作成した。このプリント配線板の評価結果を表1に示す。

【0035】

実施例 2

エポキシ樹脂(商品名:エピコート1001、油化シェルエポキシ<株>製) 300部、及びエポキシ樹脂(商品名:ESCN220F、住友化学工業<株>製) 700部、ジシアンジアミド35部、2-エチル-4-メチルイミダゾール1部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解し、均一に攪拌混合してワニスとした。このワニスを厚さ100 μ mのガラス織布に含浸、乾燥して、ゲル化時間150秒、ガラス布の含有量48重量%のプリプレグGを作成した。

【0036】

一方、幅540mm、厚み9 μ mの両面処理銅箔のシャイニー面にニッケル金属処理を施した銅箔の反対側のマット面にワニスFを厚さ50 μ mとなるように連続的に塗布、乾燥して、ゲル化時間55秒のBステージ樹脂付きシートHを得た。

530x530mmのプリプレグGを1枚使用し、上下に12 μ mの一般電解銅箔を置き、190℃、20kgf/cm²、30mmHgで積層成形し、両面銅張積層板Iを得た。この板の表裏に回路を形成後、黒色酸化銅処理を施した後、上下に両面処理銅箔付きBステージ樹脂シートHを540x540mmに切断したものを各1枚置き、加熱、加圧下に同様に積層成形して4層板Jとした後、この下側にバックアップシートFを配置し、

銅箔の上から炭酸ガスレーザーの出力15mJで2ショット、20mJで2ショット照射して貫通孔をあけた。

【0037】

更に炭酸ガスレーザーの出力12mJにて2ショット照射してビア孔をあけた。バックアップシートFを除去後、全体をSUEP処理を施して表裏の銅箔厚さを3 μ mまで溶解除去した後、過マンガン酸カリウム水溶液にてデスミア処理を行なって、同様に銅メッキを行い、同様にプリント配線板とした。評価結果を表1に示す。

【0038】

比較例1

実施例1の多層板において、表層の銅箔を一般の電解銅箔（〈株〉ジャパンエナジー、JTC-LP箔）を用い、その他は実施例1と同様にして作成した4層板の表面に何も付着せずに実施例1と同一条件で炭酸ガスレーザーで孔あけを行なったが、孔はあかなかった。

【0039】

比較例2

比較例1の多層板の表面に黒色酸化銅処理を施し、その後この表面を布で10回擦って処理を研削し、この上から実施例1と同一条件で炭酸ガスレーザーを照射したが、孔はほとんどあかなかった。

【0040】

比較例3

エポキシ樹脂（商品名：エピコート5045）2,000部、ジシアンジアミド70部、2-エチルイミダゾール2部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解し、更に実施例1の絶縁性無機充填剤を800部加え、攪拌混合して均一分散してワニスKを得た。これを厚さ100 μ mのガラス織布に含浸、乾燥して、ゲル化時間140秒（at170℃），ガラス含有量52重量%のプリプレグL、ゲル化間180秒、厚さ50 μ mのガラス織布を使用しガラス含有量35重量%のプリプレグMを得た。このプリプレグLを2枚使用し、両面に12 μ mの電解銅箔を置き、180℃、20kgf/cm²、30mmHg以下の真空下で2時間積層成形して両面銅張積層板Nを得た。この積層板Nの両面に回路を形成し、黒色酸化銅処理後、その両面にプリプレグMを各1

枚置き、その外側に12 μ mの一般銅箔を配置し、同様に積層成形して4層板とした。これを用い、メカニカルドリルで同様に孔あけして貫通孔を形成した。炭酸ガスレーザーでは直接照射してもビア孔はあかなかった。SUEP処理を行わず銅メッキを施し、同様にプリント配線板とした。評価結果を表1に示す。

【 0 0 4 1 】

比較例 4

実施例 2 の両面銅張板 I を用い、内層のスルーホールとなる箇所の銅箔を孔径100 μ mとなるように上下銅箔をエッチング除去し、回路を形成した後、銅箔表面を黒色酸化銅処理して、その外側に B ステージ樹脂シート H の銅箔として一般の電解銅箔を用いたシートを各 1 枚置き、実施例 2 同様に積層成形して 4 層板を作成した。この多層板を用い、貫通孔を形成する表面の位置に孔径100 μ mの孔を900個、銅箔をエッチングしてあけた。同様に裏面にも同じ位置に孔径100 μ mの孔を900個エッチングしてあけた。1 パターン900個を70ブロック、合計63,000の孔を、表面から炭酸ガスレーザーで、出力15mJにて3ショットかけ、スルーホール用貫通孔をあけた。後は比較例 3 と同様にして、SUEP処理を行わずに、デスミア処理を 1 回施し、銅メッキを15 μ m施し、表裏に回路を形成し、同様にプリント配線板を作成した。評価結果を表1に示す。

【 0 0 4 2 】

表 1

項 目	実 施 例		比 較 例		
	1	2	2	3	4
貫通孔形成 (%)	100	100	9	100	100
表裏面ランド銅箔との隙間 (μm)	0	0	—	0	27
内層との孔位置のズレ (μm)	—	0	—	0	39
パターン切れ及びショート (個)	0/200	0/200	—	52/200	53/200
ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	235	160	235	139	160
スルーホール・ヒートサイクル試験 (%)					
100 サイクル	1.4	1.5	—	1.6	4.2
300 サイクル	1.7	1.9	—	1.8	9.6
孔あけ加工時間 (分)	19	14	—	630	—
耐マイグレーション性 (HAST) (Ω)					
常態	5×10^{11}	—	—	1×10^{11}	
—					
200hrs.	6×10^8			$< 10^8$	
500hrs.	5×10^8			—	
700hrs.	3×10^8				
1000hrs.	2×10^8				

【 0 0 4 3 】

<測定方法>

1) 表裏孔位置の隙間及び貫通孔の形成数

孔径 $100\mu\text{m}$ (炭酸ガスレーザー) 又は $150\mu\text{m}$ (メカニカルドリル) の孔を900孔/ブロック として70ブロック (孔計63,000孔) 作成した。

炭酸ガスレーザー及びメカニカルドリルで孔あけを行ない、1枚の銅張板に63,000孔をあけるに要した時間、及び表裏ランド用銅箔と孔との隙間、及び内層銅箔のズレの最大値を示した。

2) 回路パターン切れ、及びショート

実施例、比較例で、孔のあいていない板を同様に作成し、ライン/スペース

=50/50 μm の櫛形パターンを作成した後、拡大鏡でエッチング後の200パターンを目視にて観察し、パターン切れ、及びショートしているパターンの合計を分子に示した。

3) ガラス転移温度

DMA法にて測定した。

4) スルーホール・ヒートサイクル試験

各スルーホール孔に直径250 μm のランドを作成し、900孔を表裏交互につなぎ、1サイクルが、260℃・ハンダ・浸せき30秒→室温・5分 で、300サイクルまで実施し、抵抗値の変化率の最大値を示した。

5) 耐マイグレーション性(HAST)

孔径100 μm (炭酸ガスレーザー) 又は150 μm (メカニカルドリリング) の銅メッキされた貫通孔をそれぞれ表裏交互に1個ずつ計50個つなぎ、このつないだもの2組が孔壁間150 μm で平行になるようにして、合計100セット作成し、130℃、85%RH、1.8VDC にて所定時間処理後に、取り出し、平行に配列した貫通孔間の絶縁抵抗値を測定した。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】

本発明は、両面処理箔において、銅箔のシャイニー面に炭酸ガスレーザーエネルギーを直接照射して孔あけ可能な金属処理、好適には、少なくともシャイニー面にニッケル金属処理或いはニッケル合金処理を施した銅箔の、ニッケル金属処理或いはニッケル合金処理を施した面とは反対の銅箔マット面にBステージの熱硬化性樹脂層を形成した樹脂シートを提供する。これを用いて積層成形した銅張板は、炭酸ガスレーザー孔あけ性能に優れ、銅箔の上から直接レーザービームを照射して貫通孔及び／又はブラインドビア孔を形成することが可能である。炭酸ガスレーザー孔あけは、メカニカルドリリングに比べて格段に加工速度が速く、生産性について大幅に改善でき、又、その後、孔部に発生した銅箔バリを溶解除去すると同時に、銅箔の表面の一部を溶解し、2~7 μm 、好ましくは3~5 μm とすることにより、その後の銅メッキによるメッキアップにおいても、細密パターンを形成することができ、高密度のプリント配線板を作成することができる。加え

て、絶縁性無機充填剤を添加することにより、孔形状が良好となる。表裏銅箔にエッチングして孔をあけ、ついで炭酸ガスレーザーで孔をあける場合に比して表裏用ランド銅箔と孔との隙間が生じない。加えて熱硬化性樹脂組成物として多官能性シアン酸エステル化合物、該シアン酸エステルプレポリマーを必須成分とする樹脂組成物を使用することにより得られたプリント配線板は、耐熱性、耐マイグレーション性等に優れたものが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Bステージ樹脂付きシートで、炭酸ガスレーザーを直接照射して孔あけ可能な銅箔付きBステージ樹脂シートを得る。

【解決手段】 炭酸ガスレーザー照射側には好適にはニッケル処理又はニッケル合金処理を施した両面処理銅箔の反対面に、好適には無機絶縁性充填剤を10～80重量部配合した多官能性シアン酸エステル樹脂組成物を塗布、乾燥して得られたBステージ樹脂層を付着したシート、及び該シートを用いたプリント配線板を提供する。これを用いて得られた銅張板の、好適にはニッケル処理或いはニッケル合金処理された銅箔面の上から、好適には10～60mJより選ばれた高出力の炭酸ガスレーザーを直接照射することにより、外層及び内層銅箔を加工除去して孔径80～180 μ mの貫通孔及び／又はブラインドビア孔を形成できる。その後、銅箔表裏表面及び内層銅箔に発生したバリ及び銅箔の表層の一部をエッチング除去して2～7 μ mとし、銅メッキを行って得られる銅張板を用いて高密度プリント配線板を作成する。

【効果】 直接炭酸ガスレーザーを照射して貫通孔及び／又はブラインドビア孔をあけることができる両面処理銅箔付きBステージ樹脂シートを得ることができた。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-169032
受付番号	50000700496
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成12年 6月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 6月 6日

【書類名】 手続補正書
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2000-169032
【補正をする者】
 【識別番号】 000004466
 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社
 【代表者】 大平 晃
【代理人】
 【識別番号】 100086128
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小林 正明
【手続補正 1】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 請求項 1
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】 1
【ブルーフの要否】 要

【請求項 1】 炭酸ガスレーザーエネルギー吸収の良い金属又は合金処理を銅箔シャイニー面に施した両面処理銅箔のマット面に、Bステージの樹脂層を付着させたことを特徴とする両面処理銅箔付き B ステージ樹脂シート。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-169032
受付番号	50001043399
書類名	手続補正書
担当官	宇留間 久雄 7277
作成日	平成12年 8月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 8月17日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社